

51

Int. Cl. 2:

H 01 M 14/00

19

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

H 01 M 12/00

H 01 M 10/39

DEUTSCHES



PATENTAMT

DT 26 50 960 A 1

11

Offenlegungsschrift

26 50 960

21

Aktenzeichen:

P 26 50 960.4

22

Anmeldetag:

8. 11. 76

43

Offenlegungstag:

18. 5. 77

30

Unionspriorität:

32 33 31

10. 11. 75 USA 630337

54

Bezeichnung:

Verfahren und Vorrichtung zur elektrochemischen Erzeugung einer elektromotorischen Kraft aus Wasserstoff

71

Anmelder:

United States Department of Commerce, Washington D.C.

74

Vertreter:

Altenburg, U., Dipl.-Phys., Pat.-Anw., 8000 München

72

Erfinder:

Anbar, Michael, Palo Alto, Calif. (V.St.A.)

DT 26 50 960 A 1

Anm.: UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE
Washington, D.C. / USA

P a t e n t a n s p r ü c h e

- ① Verfahren zur Erzeugung einer elektromotorischen Kraft aus Wasserstoff, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß ein geschmolzenes Metall mit Sauerstoff in einem von einem geschmolzenen Salz gebildeten Elektrolyt in Gegenwart von Wasserstoff oxydiert wird, der kontinuierlich das gebildete Metalloxyd in den Metallzustand zurückreduziert, und daß der Elektrolyt auf einer Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes des Metalls in einer elektrochemischen Zelle gehalten wird, in welcher das Metall die Anode bildet und der Sauerstoff, welcher der Zelle an der Kathode zugeführt wird, reduziert wird und hierdurch die elektromotorische Kraft erzeugt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß das geschmolzene Salz aus einem Alkalimetall-Karbonat besteht, ein Gemisch aus Luft und Kohlenstoffdioxyd der Zellenkathode zugeführt wird und die von der Zelle abgegebenen Gase im wesentlichen aus H_2 , CO_2 und Wasserdampf bestehen.
3. Verfahren nach Anspruch 2, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß das geschmolzene Metall in der Zelle aus Blei, Antimon oder Wismut besteht.
4. Verfahren nach Anspruch 2, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß das geschmolzene Metall aus Blei, und daß das geschmolzene Salz aus einem Gemisch von Alkalimetall-Karbonaten besteht.

709820/0949

5. Vorrichtung zur kontinuierlichen Erzeugung einer elektromotorischen Kraft aus Wasserstoff, g e k e n n z e i c h n e t d u r c h eine elektrochemische Zelle (10, 30) mit einer porösen, gasdurchlässigen Kathode (12, 34), die eine Reduktion des ihr zugeführten Sauerstoffs bewirkt, und mit einer von geschmolzenem Metall gebildeten Anode (15, 32) im Abstand von der Kathode durch eine Schicht (11, 33) aus einem von geschmolzenem Salz gebildeten Elektrolyten, durch eine Einrichtung (14, 41) zum kontinuierlichen Einführen eines Sauerstoff enthaltenden Gases an der Kathode zum Durchgang durch die Kathode in den Elektrolyten, durch eine Einrichtung (18, 43) zum Zuführen von Wasserstoff-Betriebsstoff zu dem aus geschmolzenem Salz bestehenden Elektrolyten, durch eine Einrichtung (20, 35) zum Freigeben von Produktgasen aus der Zelle und durch mit der Anode und Kathode der Zelle verbundene Verbindungsleitungen (23, 24; 50, 51), die über eine Last (25, 52) verbunden werden können.
6. Vorrichtung nach Anspruch 5, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die Kathode (12) in der Nähe des Bodens (13) der Zelle (10) angeordnet ist, daß die Kathode von der aus geschmolzenem Metall bestehenden Anode (15) trennende geschmolzene Salz innerhalb der Poren eines porösen Trägers (11) unbeweglich gemacht ist, und daß eine frei strömende Schicht (17) aus geschmolzenem Salz oben auf der die Anode bildenden geschmolzenen Metallschicht (15) ruht und den der Zelle zugeführten Wasserstoff-Betriebsstoff aufnehmen kann.

8. November 1976

Anm.: UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE
Washington, D.C. / USA

Verfahren und Vorrichtung zur elektrochemischen
Erzeugung einer elektromotorischen Kraft
aus Wasserstoff

Die hier beschriebene Erfindung wurde während einer Arbeit gemacht, die von der "United States National Science Foundation" unterstützt oder gefördert worden ist.

In der US-PS 3 741 809 sind ein Verfahren und eine Vorrichtung zur verunreinigungsfreien Erzeugung von elektrochemischer Energie aus Kohle oder anderen kohlenstoffhaltigen Betriebs- bzw. Kraftstoffen beschrieben. Das dort offenbarte Verfahren ist ein zyklisches Verfahren, bei welchem ein Metall aus der Gruppe von Blei, Wismut und Antimon zunächst mit Sauerstoff bei hohen Temperaturen in einer elektrochemischen Zelle, die als Elektrolyten geschmolzenes Salz enthält, oxydiert wird. Bei dieser Zelle bildet das Metall die Anode und der Sauerstoff wird an der Kathode zugeführt. Die resultierende Oxydation des Metalls erzeugt die elektromotorische Kraft. Das gebildete Metalloxyd, zum Beispiel PbO , wird von dem geschmolzenen Salz aufgenommen und zu einer benachbarten Rückgewinnungskammer gebracht, welcher kohlenstoffhaltiger Betriebsstoff zugeführt wird, um das Metalloxyd zurück in den Metallzustand zu reduzieren. Das Metall trennt sich in geschmolzenem Zustand von dem

709820/0949

geschmolzenen Salz und wird zu der elektrochemischen Zelle zurückgeführt, um den Zyklus fortzusetzen. Während eine Durchführung des in der US-PS 3 741 809 offenbarten Verfahrens theoretisch eine Leerlaufspannung von ungefähr 0,76 V bei 450°C oder von 0,7 V bei der wirksameren Betriebstemperatur von 600°C erzeugt, überschreitet die effektive oder Lastspannung, welche bei diesem Verfahren bei 600°C praktisch erreicht werden kann, nicht einen Wert von ungefähr 0,5 V oder von ungefähr 0,4 V bei 800°C. Die in der US-PS 3 741 809 offenbarte Erfindung ist auf den Anmelder der vorliegenden Erfindung übertragen worden und der Gegenstand der US-PS 3 741 809 wird hiermit ausdrücklich in die vorliegende Anmeldung zur Hintergrundinformation eingeführt.

Die vorliegende Erfindung ist darauf gerichtet, ein Verfahren und eine Vorrichtung zu schaffen, welche, obwohl sie eine elektrochemische Zelle der in der US-PS 3 741 809 offenbarten Art benutzen, trotzdem in der Lage sind, erheblich höhere Leerlauf- und Betriebsspannungen zu erzeugen. Darüber hinaus soll ein Zellaufbau geschaffen werden, bei dem ein Materialtransport von der Rückgewinnungsanlage zur elektrochemischen Zelle und umgekehrt nicht erforderlich ist.

Es wird angemerkt, daß in der einfachen Metall-Luft-Zelle, die in der US-PS 3 741 809 offenbart ist, die Spannung notwendigerweise auf diejenige Spannung beschränkt ist, welche durch die freie Bildungsenergie des Metalloxyds, zum Beispiel PbO , bei Einheitsaktivität erzeugt wird. Die freie Energie, die durch die nachfolgende chemische Reduktion des Metalloxydes freigegeben wird, steht nicht als elektrische Energie zur Verfügung. Es ist daher ein weiteres Ziel der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren und eine Vorrichtung zu schaffen, bei welchen sowohl die freie Bildungsenergie des Metalloxydes als auch die freie Energie, die bei der chemischen Reduktion des Oxyds freigegeben wird, als elektrische Energie zur Verfügung stehen, wobei die resultierende Spannung einen höheren Wert annimmt als denjenigen, der durch die negativere freie Bildungsenergie von Wasser bestimmt ist.

Die aufgezeigten Probleme werden gemäß der Erfindung dadurch gelöst, daß die Metalloxydation und die Metalloxydreduktion, die in der US-PS 3 741 809 als getrennte Schritte offenbart sind, in einer einzigen Einheit integriert werden, die in der Lage ist, in situ schnell das Metalloxyd zurück zu geschmolzenem Metall zu verwandeln, und daß als Betriebsstoff Wasserstoffgas verwendet wird, um die Metalloxydreduktion zu bewirken. Die Verwendung von Wasserstoff anstelle eines festen kohlenstoffhaltigen Materials als Betriebsstoff vermeidet die kritischen mit dem Materialtransport verbundenen Probleme, die bei Verwendung von Kohle oder dergleichen, welche in einer getrennten Rückgewinnungskammer zugeführt werden, auftreten. Darüber hinaus ergibt die Integration der jeweiligen Metalloxydations- und Metallreduktions-schritte in einer einzigen Zelleneinheit eine elektrochemische Konvertereinheit mit einer viel größeren Spannung als derjenigen, die in einer Metall-Luft-Zelle erzielt werden kann, in welcher das Metalloxyd (zum Beispiel PbO) bei Einheitsaktivität ist. Das gesamte Verfahren wird bei Temperaturen im Bereich von ungefähr 500° bis 900° C in einer elektrochemischen Zelle ausgeführt, die mit einem von einem geschmolzenen Salz gebildeten Elektrolyten versehen ist, dem Wasserstoff zugeführt wird, um das Metalloxyd, das fortlaufend in der Zelle gebildet wird, zurück in den geschmolzenen Metallzustand im wesentlichen genau so schnell, wie das Oxyd erzeugt wird, zu reduzieren. Diese Methode hat die Wirkung, die Aktivität des Metalloxydes erheblich unter der Einheitsaktivität zu halten und dadurch die Zellenspannung zu erhöhen.

Der gesamte zyklische Betrieb der vorliegenden Erfindung verbraucht nur Wasserstoff und Sauerstoff, wobei Elektrizität und Wasser erzeugt werden. Das System ist in der Lage, effektive oder Lastspannungen oberhalb von ungefähr 0,7 V bei 800° C zu erzeugen. Dies stellt eine erhebliche Verbesserung mit mindestens einem 40 %igen Anstieg im Wirkungsgrad gegenüber einem nicht integrierten System dar, das in der US-PS 3 741 809 offenbart ist.

709820/0949

Die elektrochemischen Zellen der vorliegenden Erfindung haben eine Anode, die aus einer Schicht eines geeigneten geschmolzenen Metalls mit einem guten thermodynamischen Wirkungsgrad und einem relativ niedrigen Schmelzpunkt, wie zum Beispiel Blei, Wismut und Antimon besteht. Die Zelle weist eine oder mehrere Schichten eines geschmolzenen Salzes, vorzugsweise eines Gemisches aus Alkalimetall-Karbonaten, -Chloriden oder -Fluoriden, welches den Elektrolyten bildet, und eine Kathode auf, welche den ihr zugeführten Sauerstoff reduziert und hierdurch die gewünschte elektromotorische Kraft erzeugt. Die Zelle enthält eine frei strömende Schicht aus geschmolzenem Salz, wobei jede andere bestehende Schicht aus geschmolzenem Salz durch Festhalten in einem geeigneten Träger, wie zum Beispiel Tonerde oder dergleichen, unbeweglich gemacht wird. Die frei strömende Salzschrift liegt über dem geschmolzenen Metall (diese kann auch "Salzrückgewinnungsschicht" genannt werden) und bildet mit diesem eine Grenzschicht, wobei der Salzschrift Wasserstoffgas in solchen Mengen zugeführt wird, daß das Metalloxyd (gebildet durch die Reaktion des geschmolzenen Metalls mit dem reduzierten Sauerstoff) schnell zurück in den geschmolzenen Metallzustand umgewandelt (reduziert) wird. Wenn die Kathode oberhalb der Schicht aus geschmolzenem Blei angeordnet ist, befindet sie sich im Abstand von dieser Schicht durch die frei strömende Schicht aus geschmolzenem Salz, welche ebenfalls in Berührung mit der Kathode ist. Wenn die Kathode andererseits unterhalb des geschmolzenen Metalls angeordnet ist, befindet sie sich im Abstand von diesem Metall durch eine unbewegliche Schicht aus geschmolzenem Salz, welche frei von zugefügtem Wasserstoff ist. Die beiden Salzschriften müssen nicht die gleiche Zusammensetzung haben. Beide Zellstrukturen werden weiter unten in Verbindung mit der Zeichnung beschrieben.

Die resultierende Reaktion, die in der elektrochemischen Zelle der vorliegenden Erfindung stattfindet, besteht in der Oxydation des Wasserstoff-Betriebsstoffes zu Wasser und der Erzeugung elektrischer Energie. Die so gebildeten Wasserdämpfe werden von

- 8 -
8

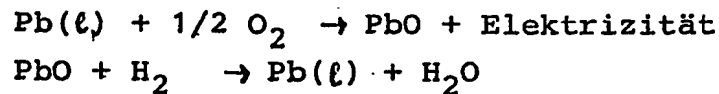
stabil ist, daß es relativ inert gegenüber Blei und Bleioxyden (oder anderen Metalloxyden) ist, daß es einen spezifischen Widerstand in der Größenordnung von ungefähr 0,05 und 0,5 Ohm-cm hat, daß es relativ korrosionsfrei ist, und daß es die Reduktion von Metalloxyd durch Wasserstoff beschleunigt. Alkalimetall-Karbonate haben zum Beispiel alle diese gewünschten Eigenschaften. Ein bevorzugtes Salzgemisch, das für eine Verwendung bei der vorliegenden Erfindung geeignet ist, besteht aus einem Gemisch von Natrium-, Kalium- und Lithium-Karbonaten. Wie oben angedeutet worden ist, wird jede Neigung dieser Salze, insbesondere K_2CO_3 , sich bei Betriebstemperaturen oberhalb von ungefähr $500^{\circ}C$ zu zersetzen, durch das Hinzufügen von Kohlenstoffdioxidgas zur Zelle an der Kathode unterdrückt.

Das Kathodenelement der Zelle, dem Sauerstoff oder andere Gase zugeführt werden, ist von herkömmlicher Art und kann ein poröses keramisches Material sein, das mit Silber, Kupferoxyd oder NiAg beschichtet ist, das die Bildung von Oxydionen (O^{2-}) oder Karbonationen (CO_3^{2-}) beschleunigt. Anstelle der Beschichtung kann zu diesem Zweck ein Silberschirm benutzt werden. Diese Ionen, die sich an der Kathode bilden, reagieren dann mit dem Blei, um Bleioxyd zu bilden, wobei ebenfalls Kohlenstoffdioxid frei wird, wenn Karbonatsalze verwendet werden. Das Bleioxyd, das teilweise in der frei strömenden Wiedergewinnungsschicht aus geschmolzenem Salz lösbar sein kann, reagiert schnell mit dem Wasserstoff-Betriebsstoff und wird dadurch zur Metallform reduziert, wobei das Metall in die darunterliegende Schicht aus geschmolzenem Blei, welche die Zellenanode bildet, zurückfällt.

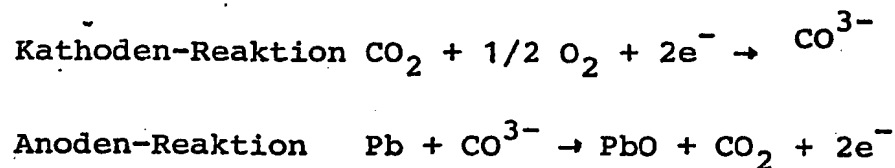
Die Menge an Wasserstoff-Betriebsstoff, welche der Zelle zur Beimischung mit der frei strömenden Schicht aus geschmolzenem Salz zugeführt wird, kann über einen relativ großen Bereich verändert werden. Der Wasserstoff-Betriebsstoff wird jedoch normalerweise in solchen Mengen zugefügt, daß ein Überschuß vorliegt, wodurch die Reduktion des Bleioxyds zu geschmolzenem Blei be-

schleunigt und maximiert wird. Eine gewisse Menge an H_2 , der nicht reagiert hat, wird natürlich aus der Zelle gemeinsam mit Wasserdampf abgegeben, wobei dieser Wasserstoff leicht durch Kondensieren des H_2O für eine Zurückführung zu der Zelle wiedergewonnen werden kann.

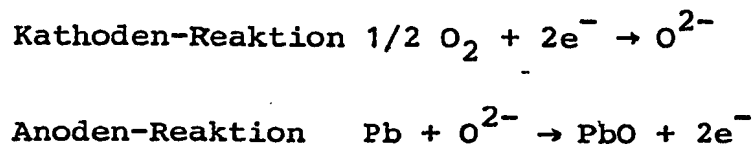
Verschiedene der Reaktionen, welche in der Zelle der vorliegenden Erfindung stattfinden, sind folgende:



Die erste im Vorhergehenden beschriebene Reaktion stellt eine Summe folgender Reaktionen dar, wenn ein Karbonat-Elektrolyt verwendet wird:



Wenn kein Karbonat-Elektrolyt verwendet wird, finden folgende Reaktionen statt:



Im Nachfolgenden werden Ausführungsbeispiele der vorliegenden Erfindung in Verbindung mit der Zeichnung beschrieben. Darin zeigen:

Fig. 1 ein schematisches Flußdiagramm einer Ausführungsform einer elektrochemischen Zelle der vorliegenden Erfindung, welche sowohl eine frei strömende Schicht aus geschmolzenem Salz als auch eine bewegungsunfähige Schicht aus geschmolzenem Salz enthält, und

709820/0949

Fig. 2 eine andere Ausführungsform der elektrochemischen Zelle der vorliegenden Erfindung, welche nur eine frei strömende Schicht aus geschmolzenem Salz aufweist.

In Fig. 1 ist eine elektrochemische Zelle dargestellt, die aus einem im wesentlichen zylindrischen Behälter 10 mit einem offenen Boden besteht, in welchen eine poröse gesinterte Tonerdescheibe 11 eingefügt ist, die mit geschmolzenem Salz getränkt ist, welches durch Kapillarkräfte in der Tonerdescheibe bewegungsunfähig gehalten wird. Eine aus einem Silberschirm bestehende Kathode 12 wird gegen die untere Oberfläche der Tonerdescheibe 11 durch ein Bodenbauteil 13 gehalten. Das letztere kann Luft und CO_2 -Gase durch eine Leitung 14 aufnehmen. Sauerstoff und CO_2 strömen aufwärts zur als Schirm ausgebildeten Kathode 12 und durchdringen die Scheibe 11 als Karbonationen, welche ihrerseits in eine Schicht 15 aus geschmolzenem Blei eindringen, die von der oberen Oberfläche der Tonerdescheibe 11 getragen wird. Die Kapillarkräfte, welche das geschmolzene Karbonat in der Scheibe halten, sind groß genug, daß das benachbarte geschmolzene Blei nicht durch die Scheibe dringen kann. Der dem Bodenbauteil 13 zugeführte Stickstoff wird über eine Leitung 16 abgeführt. Die Schicht aus geschmolzenem Blei trägt eine Schicht 17 aus geschmolzenen Alkalimetall-Karbonaten, welche frei strömend ist und Wasserstoff-Betriebsstoff gemeinsam mit einer bestimmten Menge an Bleioxyd enthält. Wasserstoff-Betriebsstoff wird über eine Leitung 18 durch eine Düse 19 in die Schichten 15 und 17 eingeführt. Die CO_2^- , H_2^- und H_2O -Gase ziehen über eine Leitung 20 ab, um einer Wasserstoff-Wiedergewinnungszone 21 zugeführt zu werden, von welcher Wasserstoff über die Leitungen 22 und 18 der Zelle zurückgeführt wird. Von dem geschmolzenen Blei, das als Anode wirkt, führt eine elektrische Verbindungsleitung 23 und von dem als Kathode wirkenden Silberschirm führt eine Verbindungsleitung 24 nach außen, wobei der resultierende Kreis eine Last 25 enthält.

Im Laborbetrieb ist die Zelle bis auf Betriebstemperaturen von 500° bis 900° C gebracht und bei diesen Temperaturen gehalten worden, indem sie in einen Ofen (nicht gezeigt) gestellt worden ist. Die Reaktionen in der Zelle sind insgesamt exothermisch. Bei praktischen Bedingungen der Wärmespeicherung ist keine weitere Aufheizung der Zelle erforderlich, wenn diese einmal die Betriebstemperaturen erreicht hat.

In Fig. 2 ist eine elektrochemische Zelle 30 dargestellt, die aus einem Behälter 31 besteht, an dessen Boden eine Schicht 32 aus geschmolzenem Blei vorhanden ist, die als Zellenanode dient. Auf der Bleischicht schwimmt eine frei strömende Schicht 33 aus geschmolzenen Alkalimetall-Karbonaten. Von der Salzschrift 33 wird eine zweischichtige poröse Kathode 34 getragen, welche eine CuO-Außenschicht aufweist, die in Berührung mit der oberen Fläche der Salzschrift steht. Diese Kathode 34 ist so geformt, daß sie weniger als die gesamte Oberfläche der Salzschrift 33 abdeckt, wobei Raum zum Abzug von Produktgasen aus der Zelle über eine Leitung 35 verbleibt. Luft und CO_2 werden der Zelle über eine Leitung 41 zugeführt, wobei Stickstoff in den Beschickungsgasen über eine Leitung 42 entfernt wird. Wasserstoff wird der Zelle über eine Leitung 43 gemeinsam mit dem über eine Leitung 44 zurückgeführten, in der Zone 40 wiedergewonnenen Wasserstoff zugeführt, wobei der Wasserstoff in die Salzschrift 33 über eine Düse 45 eingeführt wird. Von dem geschmolzenen Blei führt eine elektrische Verbindungsleitung 50 und von der Kathode führt in ähnlicher Weise eine Verbindungsleitung 51 nach außen, wobei der resultierende Kreis eine Last 52 enthält.

Das folgende Beispiel illustriert die Praktizierung der vorliegenden Erfindung in einer Ausführungsform:

709820/0949

Beispiel

Im vorliegenden Beispiel wird eine Zelle verwendet, wie sie in Fig. 1 dargestellt ist. Die Kathode besteht aus einem Silberschirm, welcher in enger Berührung mit der oberen Oberfläche einer porösen gesinterten Tonerdescheibe mit einer Dicke von ungefähr 3 mm gehalten wird, welche mit geschmolzenen Alkalimetallsalzen (40 Mol. % Li_2CO_3 und jeweils 30 % Na_2CO_3 und K_2CO_3) getränkt ist. Dieser Träger wird mit einer Schicht aus geschmolzenem Blei mit einer Dicke von ungefähr 5 mm überlagert, wobei diese Schicht ihrerseits eine frei strömende Filmschicht aus geschmolzenem Karbonat mit einer Dicke von ungefähr 1 mm, welche die gleiche Zusammensetzung enthält wie die in dem Tonerdeträger enthaltene Schicht, trägt. Als Betriebsstoff wird dem Raum oberhalb der Schicht aus geschmolzenem Salz ein 10 %iges Gemisch von Wasserstoff in Helium zugeführt. Zum Aufbau des elektrischen Kreises wurde der Kontakt mit der Bleianode mit Hilfe eines Iridiumdrahtes hergestellt, während ein Silberdraht als Verbindung zu der Silberkathode verwendet wurde. Im Betrieb bei 752°C zeigte die Zelle eine Leerlaufspannung von 1,32 V. Im Betrieb mit einer Nennstromdichte von 2 mA/cm^2 fiel die Zellenspannung langsam von einem anfänglichen Arbeitsspannungswert von 1,29 V auf einen offensichtlich stationären Zustandswert von 0,69 V ab. Dieser Arbeitsspannungswert liegt 0,19 V oberhalb des Leerlaufspannungswertes, der für eine Blei-Luft-Zelle bei dieser Temperatur mit Einheitsaktivität des Bleioxyds berechnet wird. Darüber hinaus wurde die Betriebsspannung der Zelle für mehr als 30 Minuten oberhalb von 1,0 V gehalten. Wenn kein Wassertoff in der Anodenkammer vorhanden gewesen wäre, würde die Spannung auf 0,7 V gefallen sein.

. 13 .

